Dr Wladislaus Poplawski

Untersuchung über Indaminfarbstoffe

Untersuchung

über

Indaminfarbstoffe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel vorgelegt von
Wladislaus Poplawski aus Mircze.

BASEL
FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1908.

Drogiej Żonie

w dowòd czci i wdzięczności

Autor.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546714_0126

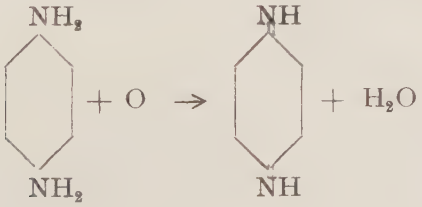
Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *R. Nietzki* und Prof. Dr. *H. Rupe.*

Basel, 3. Juli 1908.

Prof. Dr. F. Zschokke,
Dekan.

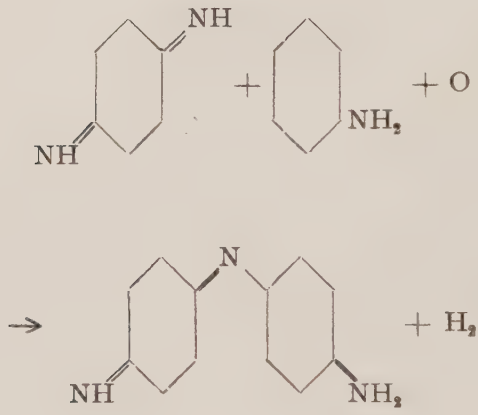
EINLEITUNG.

Die erste Beobachtung der Bildung eines Indamins rührt von R. Nietzki her. Dieser Forscher bemerkte, dass durch o-Toluidin verunreinigtes p-diamidotoluol bei der Oxydation mit Eisenchlorid eine prachtvolle grüne Farbenreaktion gibt. Wie der genannte Forscher sechs Jahre später festgestellt hat lag in dem grünen Körper ein Indamin vor, welches durch Zusammenoxydieren von p-Toluylendiamin mit o-Toluidin entstanden war. Die Indaminbildung aus p-Diaminen durch Zusammenoxydieren mit Monaminen wurde von Nietzki in der Weise erklärt, dass sich aus dem p-Diamin zuerst ein Chinondiimid bildet entsprechend folgender Gleichung:



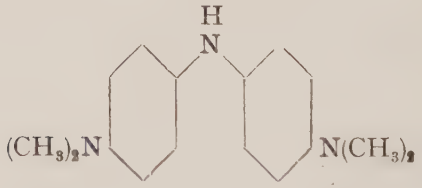
[1]) Ber. 10 S. 1157.
[2]) Ber. 16 S. 464.

und dass dann dieses sich mit einem Molekel des Monamins unter nochmaliger Sauerstoffaufnahme zum Indamin vereinigt:

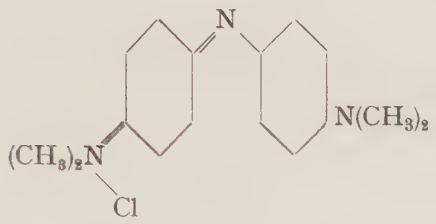


Dieses liefert durch Reduktion Di-p-amidodiphenylamin. Analog dem Di-p-amidodiphenylamin verhalten sich dessen Derivate, homolog und analog konstituierte Naphtalinverbindungen.

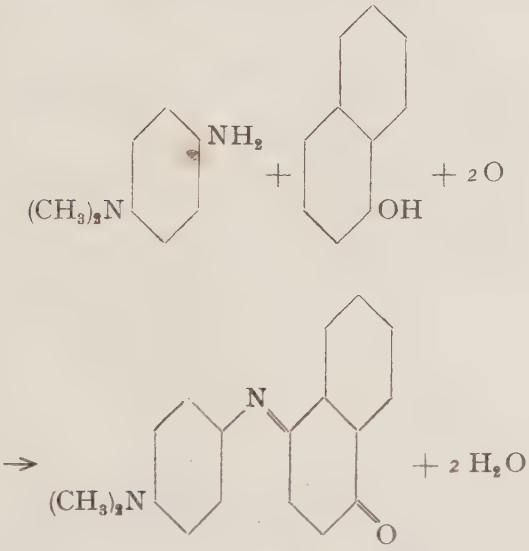
Bei der Oxydation z. B. des salzsauren Tetramethyldi-p-amidodiphenylamins:



entsteht Tetramethylphenylengrün (Bindschedler's Grün)[1]) von der folgenden Konstitution:

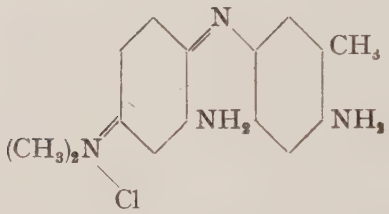


Ersetzt man die Monamine durch Phenole, so entstehen, wie O. N. Witt und H. Köchlin gefunden haben (D. R. P. No. 15915) die Indophenole genannten Farbstoffe:

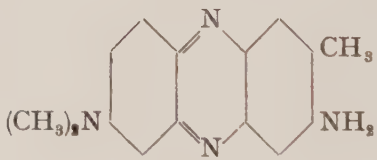


[1]) Ber. (1880) 13, 208; (1883) 16, 865.

Indamine entstehen ferner durch Einwirkung von p-Nitrosoverbindungen auf m-Diamine, so bildet sich z. B. das Toluylenblau, entsprechend folgender Gleichung:



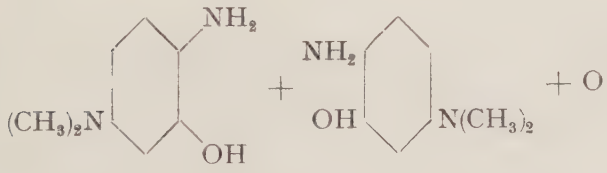
Diese letztere Art von Indaminen, welche eine Amidogruppe mehr enthalten, wie die anderen, gehen sehr leicht in Azine über, so entsteht aus Toluylenblau und Luftsauerstoff das Toluylenrot, ein Azin von folgender Konstitutionsformel:

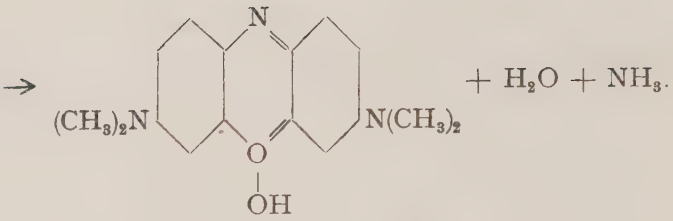


Die Indamine der Toluylenblaureihe, sind soweit bekannt, beständiger als die einfachen Indamine, jedoch immer noch zu unbeständig, um als Farbstoffe verwandt werden zu können.

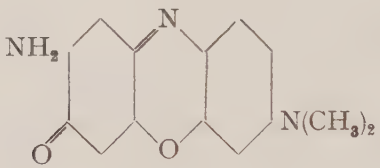
Da nun aus vielen Analogien bekannt ist, das phenylierte Farbstoffe beständiger sind, wie solche mit fetten Alkylresten, so konnte man hoffen, durch Einführung von Phenyl oder ähnlichen Gruppen in die Farbstoffe der Toluylenblaureihe vielleicht zu brauchbaren Farbstoffen zu gelangen. Wie die nachstehend mitgeteilte Arbeit zeigt, ist dieses in der Tat der Fall, was die Waschechtheit der Produkte betrifft. Die Säure und besonders die Lichtechtheit ist jedoch auch hier immer noch ungenügend.

In der ersten Hälfte des nachfolgenden experimentellen Teiles (b) habe ich die Darstellung einer Reihe von solchen Indaminen beschrieben. Im Anschluss an diese Versuche habe ich ferner einige Azine der Toluylenrotreihe dargestellt. Insbesondere das Nitrosoaethyl-α-Naphthylamin liefert überhaupt kein Indamin, sondern direkt ein Azin. Ich habe ferner drittens die Beobachtung, dass Amidodimethyl-m-amidophenol durch Luftsauerstoff unter Umständen blau gefärbt wird, bei diesem Körper und dem homologen Kresolderivate verfolgt und dabei gefunden, dass in schwach essigsaurer Lösung ein Oxydationsvorgang, entsprechend folgender Gleichung, sich abspielt:





Die Oxydation des Amidodimethyl-m-amidophenols ist unter anderen Bedingungen, nämlich in alkalischer Lösung, bereits von Möhlau[1]) studiert worden, welcher hier ein Oxazinderivat von folgender Formel erhielt:



Während das Möhlau'sche Produkt eine schwache Base ist und blauviolette, rot fluorescierende, unbeständige Salze gibt, sind die durch Oxydation in essigsaurer Lösung erhaltenen grünblauen Farbstoffe Analoga des Capriblaus und als solche Salze starker Basen.

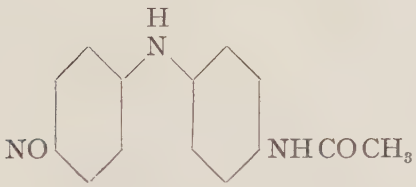
[1]) Ber. 25 S. 1055.

Experimenteller Teil.

a) Darstellung der Ausgangsmaterialie.

Das Nitrosodimethylanilinchlorhydrat wurde auf bekannte Weise dargestellt und das erhaltene Produkt aus 60° warmem Wasser umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise das Chlorhydrat in Form hellgelber feiner Nadeln.

p-Acetamidonitrosodiphenylamin.



Dieser Körper, welcher von der Firma Cassella & Co. nach einem patentierten Verfahren gewonnen wird, wurde mir von Herrn Prof. Dr. Kehrmann zur Verfügung gestellt.

Das Produkt wurde behufs Reinigung in der nötigen Menge Kalilauge gelöst und mit Essigsäure ausgefällt. Man erhält es dann in Form eines orangegelben Pulvers, welches aus Alkohol 2 Mal umkrystallisiert, glänzende braune Nadeln bildet, welche bei 105° getrocknet und dann analysiert wurden. Dieser Körper schmilzt bei 218° unter Gasentwicklung.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,19525 g Subst. lieferten 0,472 g CO_2 und 0,0995 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,88%	C = 65,91%
H = 5,09%	H = 5,65%.

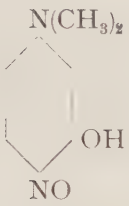
Stickstoffbestimmung.

0,1755 g Subst. lieferten bei 20° und 751 mm Druck 25,2 cm^3 N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,47%	N = 16,24%.

Ich habe einige Versuche angestellt, um die Acetylgruppe aus dem Nitrosoacetamidodiphenylamin zu entfernen. Diese sind alle misslungen, da entweder die Substanz total zerstört wurde, oder bei vorsichtiger Behandlung nicht angegriffen wurde. Es scheint zweifellos zu sein, dass das Nitrosoamidodiphenylamin ein sehr unbeständiger Körper ist.

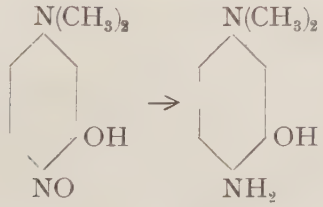
Darstellung der Nitrosoverbindung des Dimethyl-m-amidophenols.



Dieser Körper lässt sich nach der Patentschrift D. R. P. No. 86068[1]) leicht darstellen.

Eine gewogene Menge des Dimethyl-m-amidophenols wurde in ca. 3 Teile heissem Wasser gelöst. Die Lösung giesst man in eine Mischung von 30 gr konz. Salzsäure und 30 g Eis und gibt die berechnete Menge von $NaNO_2$ in ca. 3 Teilen Wasser hinzu. Es scheidet sich die Nitrosoverbindung in Form eines braungelben krystallinischen Niederschlages ab, welche nach kurzem Stehen abgesaugt und mit kaltem, etwas salzsäurehaltigem Wasser nachgewaschen wurde.

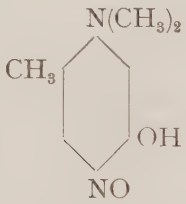
Reduktion des Nitrosodimethyl-m-amidophenols.



[1]) Friedländer 1894—1897, S. 111.

Die Reduktion wurde mit $SnCl_2$ ausgeführt. Das Zinnchlorür wurde in möglichst wenig konz. Salzsäure gelöst und in diese kalte Lösung der pulverisierte Nitrosokörper portionenweise eingetragen. Dabei darf die Temperatur 30° nicht übersteigen. Nach einigen Stunden krystallisiert der Amidokörper als Zinndoppelsalz aus. Das Zinndoppelsalz wurde gut abgesaugt, im Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff alles Zinn ausgefällt. Die von Schwefelzinn abfiltrierte Lösung wurde nicht eingedampft, sondern sofort zur Oxydation verwendet.

Darstellung des Nitrosokörpers des Dimethyl-m-amidokresols.



Zur Darstellung dieser Verbindung benutzte ich eine Methode, die in der Patentschrift D. R. P No. 78924 der Firma Leonhardt & Co. angegeben ist.

15 g Dimethyl-m-amidokresol werden mit 4 g Ätznatron in 45 cm^3 Alkohol gelöst. Zu der mit Eis gekühlten Lösung werden allmählich 14 g Amylnitrit zugesetzt. Die Flüssigkeit wird etwa 24 Stunden in der Kälte der Ruhe überlassen. Sie zeigt sich als-

dann erfüllt mit grünen glänzenden Blättchen des Natriumsalzes der Nitrosoverbindung. Diese werden abgesaugt und getrocknet.

Die Reinigung dieser Verbindung habe ich auf folgende Weise ausgeführt. Das Rohprodukt wurde in einer möglichst kleinen Menge Wasser aufgelöst und mit der vielfachen Menge Äther gemischt. Zu dieser wässerig-ätherischen Mischung setzt man soviel Alkohol zu, als nötig war zur Mischung der getrennten Schichten. Nachdem das erreicht ist, krystallisiert das Produkt in goldglänzenden Blättchen. Diese Operation habe ich 2 Mal wiederholt und dann die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit Äther nachgewaschen.

Nach vorsichtigem Versetzen der wässerigen Lösung des gereinigten Natriumsalzes mit Essigsäure von 50% fällt die Nitrosoverbindung in feinen ziegelroten Krystallen aus, welche abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen wurden. Die Substanz wurde im evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium und zum Schluss bei 90° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Schm. P. 102°—103°.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1287 g Substanz lieferten 0,2835 g CO_2 und 0,082 g H_2O.

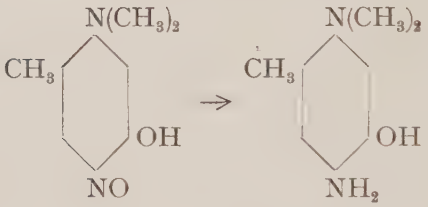
Berechnet:	Gefunden:
C = 60,00%	C = 60,07%
H = 6,66%	H = 7,00%.

Stickstoffbestimmung.

0,1033 g Subst. lieferten bei 19° und 744 mm Druck 14,4 cm^3 N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,55 %	N = 15,61 %.

Reduktion des Nitrosodimethyl-m-amidokresols.



Dieser Körper lässt sich genau auf dieselbe Weise darstellen wie sein niedrigerer homologer aus dem Nitrosodimethyl-m-amidophenol, nur scheidet sich das Zinndoppelsalz der entsprechenden Amidoverbindung viel langsamer aus.

Darstellung des Diamidoanisols

($OCH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$).

Zur Darstellung des oben erwähnten Körpers diente mir das käufliche Chlor-2-4-Dinitrobenzol,

welches nach der Methode von C. Willgerodt[1]) in das Dinitroanisol übergeführt wurde. Nach der Reinigung dieses Produktes durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurde dasselbe der Reduktion unterworfen.

25 g Dinitroanisol werden fein gepulvert, mit 280 g 33% Salzsäure in einem Rundkolben vereinigt und unter Schütteln allmählich 60 g Zinn eingetragen, wobei man darauf achten muss, dass die Temperatur nicht über 50° steigt, da sonst die Reaktion sehr heftig vor sich geht und die Ausbeute vermindert wird. Wenn alles Zinn eingetragen ist, erwärmt man den ganzen Kolbeninhalt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Verdampfen des Überschusses von Salzsäure krystallisiert das Zinndoppelsalz des Diamidoanisols aus, welches auf der Nutsche abgesaugt und mit einer kleinen Menge 38% Salzsäure nachgewaschen wurde. Das gut abgesaugte Zinndoppelsalz wird sodann in einer grösseren Menge von Wasser aufgelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das vom Schwefelzinn befreite Filtrat wurde auf dem Wasserbade bis zur Krystallhaut eingeengt. Nach eintägigem Stehen krystallisierte das Diamidoanisol aus und hinterblieb nach dem Absaugen und Auswaschen mit 20% Salzsäure (kleiner Menge) als schwach grau gefärbte Krystalle, welche sich an der Luft dunkel färben.

Weitere nicht näher beschriebene Ausgangsmaterialien wurden mir in gütiger Weise von Herrn Prof. Dr. Kehrmann zur Verfügung gestellt.

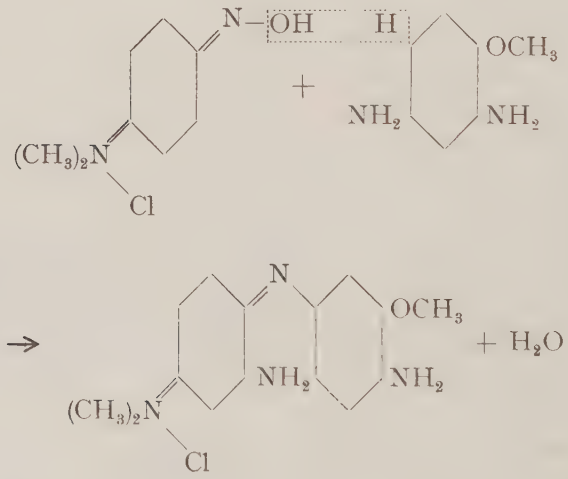
---

[1]) Ber. 1879 XII S. 763.

b) Darstellung und Beschreibung der Indaminderivate.

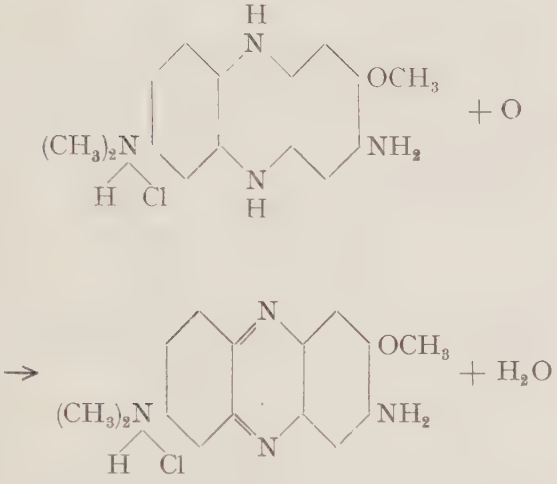
Wenn man ein Molekül des Nitrosodimethylanilinchlorhydrats auf ein Molekül des salzsauren m-Diamidoanisol in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Na-Acetat einwirken lässt, so nimmt die Flüssigkeit zuerst eine grüne Farbe an, die nach kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur in blau übergeht. Nach längerem Erwärmen unter Durchleiten von Luft bildet sich ein roter Farbstoff, welcher dem Toluylenrot analog ist.

Die Redaktion verläuft nach folgendem Schema:



Während der Schliessung des Azinringes findet eine Reduktion des gebildeten Körpers zur Leuko-

verbindung statt, die später mit dem Luftsauerstoffe oxydiert wird unter Bildung eines Azins:



Indamin aus Nitrosodimethylanilin und Diamidoanisol.

($OCH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$.)

Darstellung: 5 g Diamidoanisolchlorhydrat wurden in der nötigen Menge Wasser gelöst und mit 10 g Na-Acetat versetzt. Anderseits wurden 4,5 g Salzsaures Nitrosodimethylanilin in Wasser bei einer Temperatur von 60° C. aufgelöst und die abgekühlte Flüssigkeit in die erste Lösung hineingegossen. Nach einer Stunde ist die Indaminbildung zu Ende und die Flüssigkeit ist blau geworden. Dann wurde der ganze Kolbeninhalt in einen grossen Rundkolben gegossen, mit

Wasser verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und auf dem Wasserbade unter Durchleiten eines Luftstromes während 12 Stunden erwärmt. Die tiefblaue Farbe schlägt nach einiger Zeit zuerst in violett und schliesslich in Fuchsinrot um.

Nachdem das Indamin in Azin umgewandelt ist, versetzt man den Kolbeninhalt mit überschüssigem Ammoniak, wobei die freie Base als brauner flockiger Niederschlag ausfällt. Die abgesaugte und mit ammoniakhaltigem Wasser nachgewaschene freie Base wurde bei 100° getrocknet und zwei Mal aus Benzol umkrystallisiert. Das reine Produkt bildet kupferglänzende Nadeln, deren Benzollösung starke, gelblichgrüne Fluorescenz zeigt und die ein Molekül Krystallbenzol enthält.

Der Schm. P. liegt bei 258°.

Schwefelsäurereaktion: In koz. H_2SO_4 dichroitisch, im auffallenden Lichte olivengrün, im durchfallenden rot.

Beim Verdünnen mit H_2O zuerst schmutzig blau, dann rein violett und schliesslich fuchsinrot.

Krystallbenzol: gefunden 29,45%; berechnet auf 1 Molekül 29,14%.

Wurde zur Analyse bei 110° C getrocknet.

Der Farbstoff zieht auf tannierte Baumwolle mit fuchsinroter Nüance.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,143 g angew. Substanz lieferten 0,351 g CO_2 und 0,082 g H_2O.

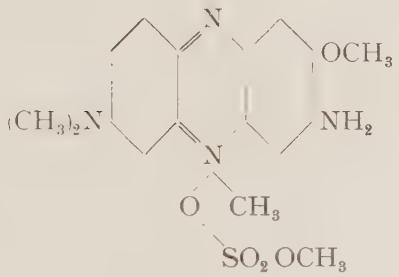
Berechnet:	Gefunden:
C = 67,16 %	C = 66,93 %
H = 5,96 %	H = 6,29 %.

Stickstoffbestimmung.

0,147 g Substanz lieferten bei 22° und 750 mm Druck 27,8 cm^3 N.

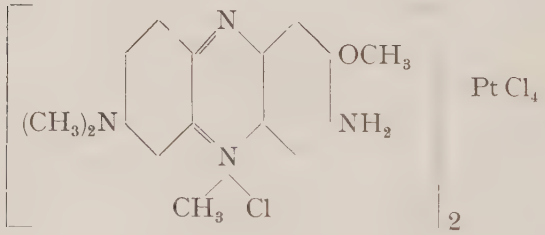
Berechnet:	Gefunden:
N = 20,89 %	N = 21,14 %.

Einwirkung von Methylsulfat auf das vorstehend beschriebene Azin.



Diesen Körper erhält man auf folgende Weise: Eine gewogene Menge des Azins wurde in der nötigen Menge Nitrobenzol aufgelöst und in diese Lösung ein Molekül Dimethylsulfat eingetragen. Die Reaktion geht schon von selbst unter Wärmeent-

wicklung vor sich und ist nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Das Additionsprodukt wurde mit Äther ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt und wiederholt mit Äther gewaschen. Das ausgewaschene Produkt wurde dann in Wasser gelöst, mit Na_2Co_3 versetzt, ein paar Mal mit Äther im Scheidetrichter ausgezogen, wobei noch vorhandenes nicht addiertes Produkt entfernt wird. Die filtrierte alkalische Lösung wurde mit HNO_3 angesäuert, mit $NaNO_3$ Lösung versetzt und auf solche Weise der Farbstoff als Nitrat ausgefällt. Der Niederschlag wurde in Wasser wieder gelöst, filtriert und mit Platinchlorid versetzt, wobei sich das Produkt als Platindoppelsalz ausscheidet (rötlich-braun, amorph, beim Reiben metallglänzend).



Das Produkt wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

Der Farbstoff zieht auf tannierte Baumwolle mit violettstichiger, roter Nüance.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2241 g angew. Substanz lieferten 0,3272 g CO_2 und 0,0856 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 39,55 %	C = 39,80 %
H = 3,91 %	H = 4,19 %.

Pt. Bestimmung.

Berechnet:	Gefunden:
Pt. = 20,06 %	Pt. = 20,30 %.

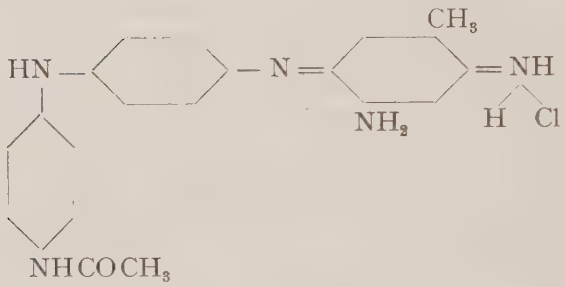
Versuch der Darstellung eines Indamins aus Nitrosodimethylanilin und m-Phenylendiamin.

Bei Einwirkung von m-Phenylendiamin auf Nitrosodimethylanilin in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat nimmt die Lösung zuerst eine grüne Färbung an, die schliesslich nach einiger Zeit in blau übergeht. Beim Aussalzen scheidet sich das Produkt als harzig ölige Masse aus, die keine Tendenz zum Krystallisieren zeigt. Das gebildete Indamin ist sehr unbeständig, auch gegen organische Säuren, wie Essigsäure; schon bei Zimmertemperatur trübt sich die wässerige Lösung und verliert die blaue Farbe.

Da ich den Körper nicht reinigen konnte, musste ich auf seine Analyse verzichten.

Indamin aus p-Acetamidonitrosodiphenylamin und m-Toluylendiamin.

($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$.)



Eine gewogene Menge p-Acetylaminonitrosodiphenylamin wurde in der nötigen Menge Alkohol aufgelöst und zu dieser Lösung etwas mehr als ein Molekül m-Toluylendiamin, auch in Alkohol aufgelöst, hinzugefügt. Die Reaktion geht bei einer Temperatur von ca. 30° und nach Zusatz von etwas Essigsäure glatt vor sich. Nach eintägigem Stehen ist die Indaminbildung vollständig. Die alkoholische Lösung versetzt man mit der ca. 5—6fachen Menge von Wasser, wobei der Farbstoff durch vorsichtigen Zusatz von Kochsalz ausfällt. Das Produkt scheidet sich krystallinisch aus. Zur vollständigen Reinigung des Farbstoffs wurde noch einmal in Wasser aufgelöst, filtriert und das Filtrat mit filtrierter Kochsalzlösung portionenweise versetzt. Man wartet, bis die erste Ausscheidung krystallinisch geworden ist und setzt dann mehr NaCl hinzu. Nach einigen Stunden wurde das Produkt ab-

filtriert, abgesaugt und zuerst mit etwas kochsalzhaltigem, dann mit einer kleinen Menge reinem Wasser nachgewaschen. Das auf solche Weise gereinigte Produkt ist ein fein krystallinisches, dunkelblaues Pulver, welches beim Zerreiben Metallglanz annimmt. Zur Analyse wurde dieses Produkt bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Schwefelsäurereaktion: konz. Schwefelsäure löst mit fuchsinroter Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser zuerst in grün, blau und schliesslich in rot übergeht.

Der Farbstoff zieht auf tannierte Baumwolle mit tief indigoblauer Nüance.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1207 g Substanz lieferten 0,2810 g CO_2 und 0,0652 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,71 %	C = 63,49 %
H = 5,61 %	H = 6,05 %.

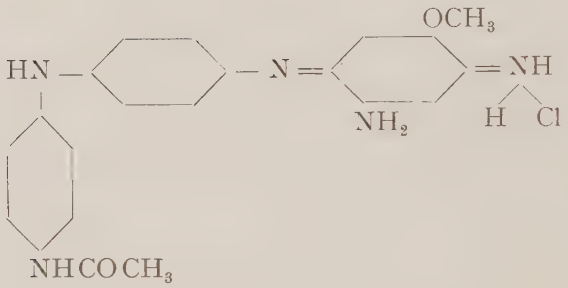
Stickstoffbestimmung.

0,1193 g Substanz lieferten bei 22° und 739 mm Druck 19 cm^3 N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,70 %	N = 17,52 %.

Indamin aus p-Acetamidonitrosodiphenylamin und Diamidoanisol.

($OCH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$.)



Eine berechnete Menge von p-Acetylamidonitrosodiphenylamin wurde in Alkohol heiss gelöst und in die mit Essigsäure angesäuerte lauwarme Flüssigkeit eine wässerig-alkoholische Lösung von $1\frac{1}{2}$ Mol. m-Diamidoanisol tropfenweise eingetragen, indem der ganze Kolbeninhalt geschüttelt wurde. Die Reaktion geht allmählich vor sich und die zuerst braune Farbe schlägt in grün und schliesslich in blau um.

Um die Indaminbildung zu vervollständigen, wurde die Lösung noch auf dem Wasserbade bis 60° erwärmt, dann einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man verdünnt die blaue Indaminlösung mit der 3—4fachen Menge Wasser und versetzt mit einer filtrierten Kochsalzlösung, damit das Produkt krystal-

linisch ausfällt. Nach wiederholtem Auflösen des abgesaugten Farbstoffs und Ausfällen mit Kochsalzlösung, wie oben, wurde das analysenreine Produkt erhalten. Es bildet feine Krystalle, welche nach dem Trocknen als tiefviolett-blaues krystallinisches Pulver erscheinen und welche beim Zerreiben grünen Metallglanz annehmen. — Die Substanz wurde bei 110° getrocknet. Schwefelsäurereaktion: konz. H_2SO_4 löst mit fuchsinroter Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in grün, blau und schliesslich in rot übergeht.

Der Farbstoff zieht auf tannierte Baumwolle mit indigoblauer Nüance.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1357 g Substanz lieferten 0,3042 g CO_2 und 0,0695 H_2O.

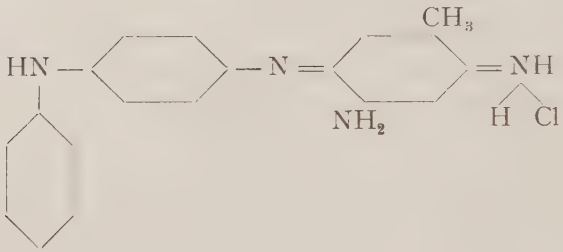
Berechnet:	Gefunden:
C = 61,23 %	C = 61,13 %
H = 5,34 %	H = 5,69 %.

Chlorbestimmung.

0,1972 g Substanz lieferten 0,0684 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 8,62 %	Cl = 8,58 %.

Indamin aus Nitrosodiphenylamin und m-Toluylendiamin.



Zur Herstellung dieses Körpers wurde eine gewogene Menge von Nitrosodiphenylamin in Alkohol heiss gelöst, abgekühlt, mit Essigsäure angesäuert und mit einer wässerigen Lösung von etwas mehr als einem Molekül m-Toluylendiamin tropfenweise versetzt. Zuerst nimmt die Flüssigkeit grüne Farbe an, die sehr langsam in blau übergeht. Die Reaktion wird durch Erwärmen auf 60° beschleunigt. Man verdünnt dann die Indaminlösung mit der 3—4 fachen Menge Wasser und fällt vorsichtig mit einer filtrierten Kochsalzlösung, wobei der Farbstoff sich krystallinisch ausscheidet. Nach wiederholtem Auflösen des Produktes in Wasser und vorsichtigem Versetzen mit Kochsalzlösung, Absaugen und Nachwaschen mit einer kleinen Menge Wasser bekommt man ein analysenreines Produkt. Um Zersetzung zu vermeiden, muss dieses Indamin zuerst im Exikkator und dann bei höchstens 60° getrocknet werden. Nach einem Versuche, die Substanz bei 100° zu trocknen, erwies sich der Körper als in Wasser grösstenteils unlöslich.

Schwefelsäurereaktion: genau wie bei p-Acetamido-nitrosodiphenylaminderivaten.

Der Farbstoff zieht auf tannierte Baumwolle mit indigoblauer Nüance.

Stickstoffbestimmung.

0,1533 g Substanz liefert bei 18° und 735 mm Druck 22,8 cm^3 N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,54 %	N = 16,61 %.

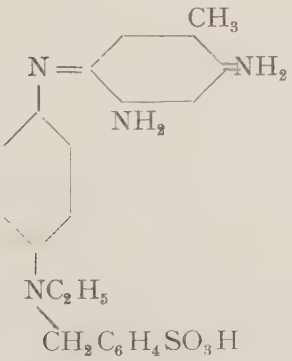
Chlorbestimmung.

0,2098 g Substanz lieferten 0,0865 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden;
Cl = 10,48 %	Cl = 10,21 %.

Indamin aus Nitroso-äthyl-benzyl-anilinsulfosäure und m-Toluylendiamin.

($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$.)



Nitroso-äthyl-benzyl-anilinsulfosäure wurde in mit ein $^1/_2$ vol. Wasser versetzten Alkohol heiss gelöst, die lauwarme Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit einer warmen wässerigen Lösung von etwas mehr als ein Molekül m-Toluylendiamin versetzt. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Ganze auf 60° erwärmt, bis die grüne Farbe in intensiv blau übergegangen war. Nach dem Erkalten und eintägigem Stehen scheiden sich grüne, metallglänzende Krystalle aus, die sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich sind. Nach dem Absaugen, Nachwaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° wurde das Produkt analysiert.

Schwefelsäurereaktion.

Konz. Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in rot übergeht.

Da dieses Indamin eine Sulfogruppe enthält, zeigt es gegenüber Ätzalkalien die Eigenschaft einer schwachen Säure und bildet damit rote, in Wasser leicht lösliche Salze, welche schon durch viel Wasser hydrolisiert werden. Die schwach sauren Eigenschaften des Körpers erklären sich durch die Möglichkeit der Bildung eines inneren Salzes, da neben der Sulfogruppe gleichzeitig noch stark basische Gruppen in Molekül vorhanden sind. Ein ähnliches Verhalten findet sich beim Taurin.

Der Farbstoff zieht in schwach essigsaurem, fast neutralem Bade auf Wolle mit indigoblauer Farbe. Die Färbung scheint ziemlich gut waschecht zu sein,

ist aber sehr lichtunecht. Infolge seiner basischen Eigenschaften zieht der Körper verhältnismässig gut auf tannierte Baumwolle.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,14 g angew. Substanz lieferten 0,318 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

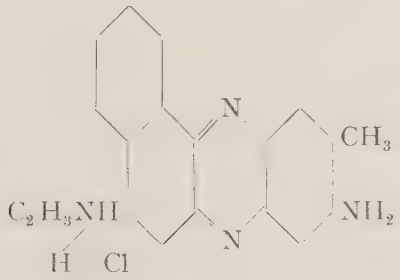
Berechnet:	Gefunden:
C = 62,11 %	C = 61,92 %
H = 5,88 %	H = 6,30 %.

Schwefelbestimmung.

0,212 g Substanz lieferten 0,121 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 7,52 %	S = 7,78 %.

Kondensation von Nitroso-äthyl-α-naphtylamin mit m-Toluylendiamin.



Wir haben bisher gesehen, dass alle Nitrosamine sich mit m-Diaminen in der Art kondensieren, dass sich

zuerst ein Indamin bildet, welches sich dann in Azin verwandelt. Bei der Einwirkung des Nitroso-äthyl-α-naphtylamins bemerkt man dagegen keine Spur von Indaminbildung.

Dieser Versuch wurde in folgender Weise angestellt:

Eine berechnete Menge = 3 Molekül Nitroso-äthyl-α-naphtylaminchlorhydrat wurde in warmem Wasser gelöst und die Lösung abgekühlt. Anderseits wurde eine wässerige Lösung von 2 Molekül m-Toluylendiamin hinzugefügt, wobei sich zuerst die Nitrosobase als hellgelber Niederschlag abscheidet. Man versetzt das Ganze tropfenweise mit Essigsäure, bis der Niederschlag sich aufgelöst hat, und erwärmt auf dem Wasserbade ca. $^1/_2$ Stunde. Die gelbe Farbe der Lösung geht nach kurzer Zeit in orange- und schliesslich in fuchsinrot über. Dabei entstehen in kleiner Menge Zersetzungsprodukte, die beim Erkalten und Stehen während einigen Stunden sich vollständig absetzen. Man verdünnt mit Wasser, filtriert und versetzt die klare, fuchsinrote Lösung mit Ammoniak, dabei scheidet sich die freie Base in Form eines flockigen, grünbraunen Niederschlages ab. Nach dem Absaugen und Trocknen bildet dieselbe ein braunes Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt.

Um den Körper in analysenreinem Zustande zu erhalten, wurde dieser mit heissem Benzol am Rückflusskühler ausgezogen, von den unlöslichen Zersetzungsprodukten, filtriert und in diese Benzollösung trocknes Salzsäuregas geleitet, bis kein Niederschlag

mehr entsteht. Der Niederschlag wurde dann abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und der Farbstoff als Chlorhydrat zwei Mal aus Alkohol umkrystallisiert. Das reine Produkt ist krystallinisch, grün, metallglänzend; seine verdünnte alkoholische Lösung zeigt starke gelbe Fluoreszenz.

Die Substanz wurde zur Stickstoffbestimmung bei 120° getrocknet.

Stickstoffbestimmung.

0,1182 g angew. Substanz lieferten bei 20° und 746 mm Druck 16,3 cm^3 N.

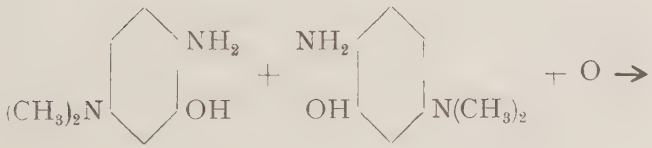
Berechnet:	Gefunden:
N = 15,44 %	N = 15,40 %.

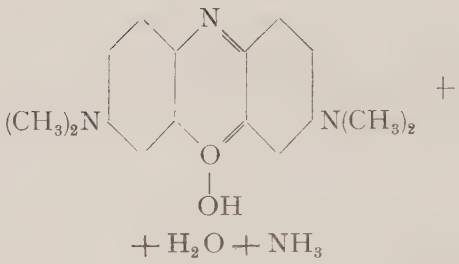
Schwefelsäurereaktion.

Konz. Schwefelsäure löst mit smaragdgrüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in violett und rot übergeht.

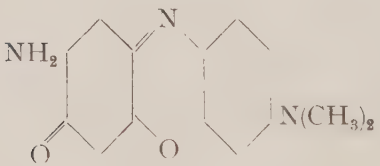
Der Farbstoff zieht auf tannierte Baumwolle mit roter, etwas gelbstichiger Nüance.

Oxydation von 2-Oxy-1-amido-4-dimethylamidobenzol durch Luftsauerstoff in essigsaurer Lösung.





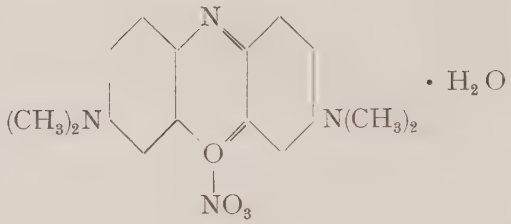
Die Oxydation des Amidodimethyl-m-amidophenols ist bereits von Möhlau studiert worden. Er erhielt daraus ein Oxazinderivat, welchem er die folgende Konstitutionsformel zuschreibt:



Ich habe, wie schon in der Einleitung erwähnt worden ist, die Oxydation durch Luftsauerstoff in schwach essigsaurer Lösung studiert und hierbei den durch vorstehende Gleichung ausgedrückten einfacheren Verlauf der Reaktion festgestellt.

Auf Zusatz von Natriumacetat in geringem Überschuss zu der wässerigen Lösung des Chlorhydrats des Amidodimethyl-m-amidophenols färbt sich die Flüssigkeit sofort intensiv blau. Um diese Reaktion, welche durch den Luftsauerstoff bewirkt wird, zu Ende zu führen, wurde so lange Luft durch die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung geleitet, bis die Farbe nicht mehr intensiver wurde, was nach ungefähr 12 Stunden der Fall war. Auf Zusatz von festem $NaNO_3$ fällt das Nitrat des neuen Farbstoffs in metallisch-grünglänzenden Nädelchen aus. Die Krystalle wurden abgesaugt und im heissen Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit etwa dem gleichen Volumen einer kalt gesättigten, wässerigen $NaNO_3$ Lösung versetzt. Die nach 12 Stunden ausgeschiedenen Krystalle wurden dann abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und ein Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Auf solche Weise erhält man hübsche metallisch-grüne, in Wasser schon in der Kälte lösliche Nadeln, welche tannierte Baumwolle in klaren blauen Tönen anfärben. Die Farbe ist nur wenig grünlicher wie Methylenblau.

Die Verbindung zeigt in jeder Beziehung grosse Ähnlichkeit mit Methylenblau. Gerade wie bei letzterem, wird die blaue, wässerige Lösung durch Ätzalkalien in der Kälte weder gefällt noch sonst verändert. Mit Platinchlorid und Goldchloridlösung erhält man in Wasser unlösliche, blau-schwarze Niederschläge der entsprechenden Doppelverbindungen. Die Analyse stimmt genau auf folgende Formel mit einem Molekül Krystallwasser:



Zur Analyse wurde das Nitrat bei 105° getrocknet. Schwefelsäurereaktion: konz. H_2SO_4 löst mit roter Farbe, welche beim Verdünnen in blau übergeht.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1345 g Substanz lieferten 0,271 g CO_2 und 0,0735 g H_2O.

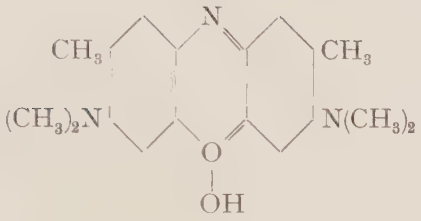
Berechnet:	Gefunden:
C = 55,14%	C = 54,94%
H = 5,74%	H = 6,07%.

Stickstoffbestimmung.

0,1217 g Substanz lieferten bei 23° und 746 mm Druck 17,5 cm^3 N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,09%	N = 15,81%.

Oxydation von Amidodimethyl-m-amido-kresol.



Auch hier färbt sich die mit Natriumacetat versetzte Lösung des Chlorhydrats bei Luftzutritt blau, jedoch viel langsamer, wie bei dem niederen homologen. Ich habe auch hier versucht, den gebildeten Farbstoff durch längeres Hindurchgleiten von Luft durch die heisse Lösung in grösserer Menge darzustellen. Es ist mir jedoch nicht gelungen, den Farbstoff analysenrein zu erhalten. Durch Aussalzen der blauen Lösung mit $NaNO_3$ erhielt ich ein undeutlich krystallinisches Produkt, welches nach dem Trocknen und Ausziehen mit heissem Benzol, einen rot fluoreszierenden Körper abgab. Die erhaltene geringe Menge von ziemlich reinem Farbstoff genügte nur zur Herstellung einer Ausfärbung auf tannierter Baumwolle. Die erhaltene Nüance ist ganz wenig blaustichiger als gewöhnliches Capriblau.

Immerhin verläuft die Reaktion auch hier wenigstens teilweise in demselben Sinne, wie bei dem niederen Homologen, jedoch sind die Ausbeuten infolge von Nebenreaktionen sehr gering.

Den oben erwähnten, in Benzol löslichen Körper habe ich nicht genau untersuchen können.

Vorliegende Arbeit wurde in der Höheren Schule für Chemie in Mülhausen i. Els. auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Kehrmann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Prof. Dr. KEHRMANN

und

Herrn Prof. Dr. E. NOELTING

meinen Dank auszusprechen für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir stets bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.

VITA.

Ich, Wladislaus Poplawski, geboren am 27. August 1874, bin nach dem Erhalten des Gymnasialzeugnisses in die Universität Warschau eingetreten, wo ich die pharmazeutische Abteilung absolviert habe. Nachdem trat ich in die Technische Hochschule zu Karlsruhe i. B. ein, wo ich das Diplom mit dem Grade als „Diplom-Ingenieur" der Chemie erworben habe. — Darauf wurde ich im städtischen Laboratorium in Lodz als Stadtchemiker eingestellt. Nach dem Verlassen dieser Stellung trat ich in die Höhere Schule für Chemie in Mülhausen i. E. ein, wo ich unter der Leitung des Herrn Prof. E. Noelting und Herrn Prof. Kehrmann meine Studien auf dem Gebiete der Farbstoffchemie betrieben und eine wissenschaftliche Arbeit über „Indaminfarbstoffe" ausgeführt habe. Seit zwei Semestern bin ich an der Universität Basel immatrikuliert.